

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61072995
 PUBLICATION DATE : 15-04-86 ✓

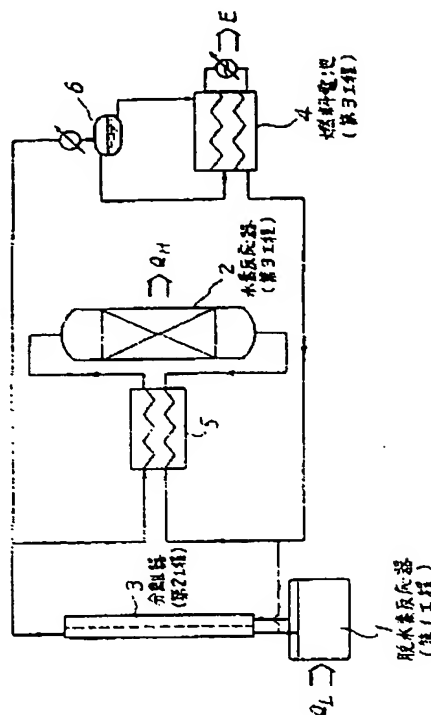
APPLICATION DATE : 17-09-84
 APPLICATION NUMBER : 59192700

APPLICANT : TOKYO DAIGAKU;

INVENTOR : SAITO YASUKAZU;

INT.CL. : F28D 20/00 H01M 8/06 H01M 8/18

TITLE : HIGH ORDER UTILIZATION OF HEAT ENERGY



ABSTRACT : PURPOSE: To utilize much amount of heat of low quality level, which is hard to utilize, effectively and save energy by a method wherein the dehydrogenating reaction of organic chemical compound and the separating and hydrogenating reaction of organic unsaturated chemical compound are combined.

CONSTITUTION: The heat Q_L of low quality level, whose temperature is 80°C , is supplied to the dehydrogenating reactor 1 of solid and liquid phase non- uniform series, which is provided with catalyst, to generate gas-phase acetone and hydrogen from liquid phase 2-propanol and the heat Q_H of hydrogenated acetone, generated in a hydrogenating reactor 2 of solid and gas phase non- uniform series, which is provided with catalyst, and having the temperature of about 200°C , is retrieved. In this case, a separator 3, separating 2-propanol from acetone by cooling about 30°C and condensing it, is necessary inevitably. On the other hand, a fuel cell 4, retrieving free energy accompanied by the hydrogenating reaction of acetone as the electric energy of about 150mV, returns the product of 2-propanol into the separator, regenerates the operating substances of acetone and hydrogen in the dehydrogenating reactor 1 stationarily by the heat energy and circulates it.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-72995

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月15日

F 28 D 20/00
H 01 M 8/06
8/18

F-7330-3L
R-7623-5H
7623-5H

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱エネルギーの高次利用方法

⑯ 特 願 昭59-192700

⑰ 出 願 昭59(1984)9月17日

⑱ 発 明 者 斎 藤 泰 和 東京都杉並区宮前3丁目9番15号

⑲ 出 願 人 東 京 大 学 長

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 熱エネルギーの高次利用方法

2. 特許請求の範囲

1. 熱エネルギーを与えて脱水系触媒の存在下に有機化合物の液相脱水素吸熱反応を行う第1工程と、

該反応で生成した有機不飽和化合物と水素とを未反応物から分離する第2工程と、

水系化触媒の存在下に該有機不飽和化合物と該水系とを反応させて発生するエネルギーを回収すると共に反応生成物を第1工程に戻す第3工程とから成る循環系において、

第1工程で与えられた熱エネルギーを第3工程でより高温度の熱エネルギーもしくは電気エネルギーとして取出し高次に利用する熱エネルギーの高次利用方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱エネルギーの利用方法に関し、特に低品位熱を回収し、高温熱エネルギーまたは電気

エネルギーとして高次の利用を図る方法に関するものである。

(従来の技術)

わが国で消費される総エネルギーの約50%は廃ガス、冷却水などの形で未活用のまま廃出されると言われる。従って熱エネルギー特に低品位熱の回収とその高次利用はエネルギー問題における重要な課題である。いわゆるムーンライト計画の廃熱利用技術の一環として研究開発の進められているヒートポンプは、その期待に直接応えようとするものであり、なかでも物質の化学変化に伴う熱の出入りを利用するケミカルヒートポンプは原理的な新しさから注目されている。

一方、燃料のもつ化学エネルギーを電気化学的に放出させ、反応に伴う自由エネルギー変換を直接的に電気エネルギーに変換する燃料電池においては、電気エネルギーを得る際にいわゆるカルノーサイクルの制約を受けないという意味で、原理的に高いエネルギー変換効率を達成することができる。特に再生型燃料電池は、いったん消費され

た作動物質を再生し繰返し利用するものであって、乾電池（一次電池）に対する蓄電池（二次電池）に相当する。例えば、水から電気・光あるいは高温熱エネルギーにより水素と酸素を生成するなら、そのとき水素・酸素燃料電池は再生型として働くことになる。しかし、再生のために高次エネルギーを利用する必要があったのでは、エネルギー利用システムとしての意義は薄い。

（発明が解決しようとする問題点）

現在広く使われているヒートポンプには、140℃程度を昇温限度とするフロンを用い、蒸発と凝縮仕事による圧縮・凝縮を繰返す圧縮式ヒートポンプと、臭化リチウム水溶液を用い複数の熱媒との間の熱移動によって水の蒸発・凝縮を繰返す吸収式ヒートポンプとがあるが、これらによつては200℃程度の高温を作ることはできない。ケミカルヒートポンプとしては、金属合金への水系吸着熱、配位化合物へのアンモニア吸収熱、ゼオライトへの水の吸着熱を利用する方式などの提案はあるが、実用に供された例はない。従つて、もし電

気（風媒）エネルギーを用いないで80℃程度の低品位熱を200℃程度にまで昇温する技術が開発されればその意義はきわめて大きい。

一方、燃料電池として現在実用化の進んでいるものは、水素、メタノール、ヒドラジンなど燃料物質の酸化反応を利用するものであり、なかでも水素を酸化する宇宙線用や天然ガス改質水素・空気燃料電池が技術的に最も進んでいる。しかし再生型燃料電池については、具体的に提案された例はない。そもそも再生型燃料電池は電気エネルギーを出力とするエネルギー変換システムであり、有機不飽和化合物と水素を作動物質とし、その水素化反応を利用する場合は、低品位熱を使って、触媒の作用により燃料（作動物質）を再生することができる。そのような熱再生型の燃料電池システムを開発することによって、低品位の熱エネルギーを効率的に回収し、直接電気エネルギーへの変換を図ることは熱エネルギーの高次利用にとって重要な課題である。

（問題点を解決するための手段）

本発明は、前記問題点を解決するために、熱エネルギー、特に地熱・太陽熱・工場廃熱・廃棄物燃焼処理廃熱など利用しにくい多量の低品位熱を有効に利用し省エネルギーを図ることを目的とする。

このために、本発明は熱エネルギーを与えて脱水素触媒の存在下に有機化合物の液相脱水素吸着反応を行う第1工程と、該反応で生成した有機不飽和化合物と該水素とを未反応物から分離する第2工程と、水素化触媒の存在下に該有機不飽和化合物と該水素とを反応させて発生するエネルギーを回収すると共に反応生成物を第1工程に戻す第3工程とからなる循環系において、第1工程で与えられた熱エネルギーを第3工程でより高温度の熱エネルギーもしくは電気エネルギーとして取出し高次の利用を図ることを特徴とする。

本発明の第1工程で使用する脱水素触媒としては、金属、金属酸化物、炭化物等が用いられ、微粒子状であることが好ましい。触媒が微粒子状で

ある場合、触媒の表面積、分散性、表面活性サイト構造等の面から反応の進行が早くなり、触媒化学成分純度の高いことおよびマイクロ細孔をもたないことから、副反応の抑制により高い収率が得られる。特に50nm径以下の微粒金属、炭化物を用い良い結果が得られている。

脱水素反応を行う有機化合物としては、例えば2-プロパノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン類等を用いることができ、第2工程においてアセトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン類等が有機不飽和化合物として分離される。特に、2-プロパノールあるいはシクロヘキサノールを用いて液相脱水素反応を行う場合、低品位熱を効率的に回収できる。またアセトンの場合、第2工程で分離が効率的に進行し、ベンゼン類においては第3工程で水素化反応熱を極めて高い温度で回収することができる。

第1工程に与える熱エネルギーとしては、特に地熱、太陽熱、工場廃熱、廃棄物燃焼処理廃熱な

ど利用しにくい多量の低品位熱を用いることができる。

第3工程における水系化触媒には固体触媒が用いられる。その理由は、この工程では発熱反応であり、極めて高い温度となるので、固体以外は用いることができず、しかも熱的安定性が高く、操作性がよく、長寿命・再生可能で安価な触媒を必要とするからである。特に、第3工程において電極触媒上でメディエータの介在を含めて電気化学的に燃料電池反応を進行させる場合、すぐれた固体電極触媒の選択が重要である。水系化反応に伴う自由エネルギー変化は電気エネルギーとして取出され、なかでも熱再生型燃料電池においては、熱源から電気動力が直接得られるので、地熱直接発電、太陽熱化学発電、地域またはビルの自家発電、ハウス栽培温風温風送入システム等を利用することができる。また、高温度の熱エネルギーとして取出す場合は、ケミカルヒートポンプを用い、水系気発電、地域またはビルの冷暖房、給湯、高温加熱乾燥、ボイラーなど熱機関の熱効率向上、

る。シクロヘキサン類を作動物質に用いる場合も同様の構成となる。電極触媒としては、50nm径以下の微粒白金族金属が有効である。

反応器1において使用する微粒子状触媒の寸法、種類等および燃料電池4における電極触媒、メディエータの種類等が、電気エネルギーへの変換量に影響を与える。また、分離器3としては、蒸留あるいは膜分離技術を活用することができる。

(作 用)

本発明において、2-プロパノールあるいはシクロヘキサン類のような有機化合物を作動物質として用い、触媒の作用で液相脱水素反応を進行させる過程で熱エネルギーを反応熱および蒸発熱の形で作動物質に取込む、環境温度の冷熱源を使い、蒸留あるいは膜分離操作で作動物質に分離仕事を賦与する。アセトンあるいはベンゼンと水系の形に貯えられた化学エネルギーは、水系化反応熱となって高い温度で回収され、もしくは自由エネルギー変化を利用して、燃料電池反応を構成する。各反応を高速度、高密度、高選択的に進行させる

ハウス栽培用温風温風送入システム等を利用することができる。

次に本発明の構成を、有機化合物として2-プロパノールを用い、第3工程で燃料電池を使用した場合について、図面に基づき説明する。

触媒を有する固液相不均一系の脱水素反応器1に80℃の低品位熱 Q_L を供給し、液相2-プロパノールから気相アセトンと水系とを生成させ、触媒を有する固気相不均一系の水系化反応器2において発生する約200℃に昇温されたアセトン水系化熱 Q_H を回収する。その際、約30℃の冷却で2-プロパノールをアセトンから分離凝縮させる分離器3の存在が必須である。一方、アセトン水系化反応に伴う自由エネルギーを約150mVの電気Eとして回収する燃料電池4は、同じく生成物2-プロパノールを分離器に戻し、脱水素反応器1において定常的に熱エネルギーで作動物質アセトン・水系を再生し、循環する。顕熱を回収し予熱に供する熱交換器5と、20℃以下の冷却でアセトンを水系から凝縮分離する完全凝縮器6を設置す

触媒の活用により、熱エネルギーを昇温熱あるいは電気に変える機能が実現することになる。また、金属水系化合物を介在させて加圧水系を利用するならば、昇温熱を得るアセトン水系化反応温度は270℃にまで向上させることができ、化学エネルギー形態での貯蔵機能を持たせることもできる。シクロヘキサン類については、協和な条件で水系が再生されるので、水系貯蔵媒体とみなしての用途も考えられる。

以下、液相脱水素吸熱反応、気相水系化発熱反応および水系化燃料電池反応の実施例について詳述する。

(実施例)

1. 2-プロパノール液相脱水素反応

ガス中蒸発法により調製された微粒金属ニッケル(平均径20nm)を水系気中で加熱し表面酸化物質の還元除去をはかったのち、ビス(アセチルアセトナト)白金(Ⅱ)を溶解させた2-プロパノール・アセトン混合溶液を加え、超音波分散状態で攪拌し還流温度にまで加熱すると、

微粒金銀ニッケルの表面に少量の金銀白金を沈着させた触媒を調製することができる。水冷凝縮器を経て得られる気体の容量追跡から脱水素反応速度が求められ、気相(MS 5A)・液相(PEG 1000)各成分のガスクロマトグラフ分析により、水素とアセトンのみが生成することを監視・確認しつつ、75.4℃(2-プロパノール/アセトン容量比87/13混合溶液の沸点)で0.040mol h⁻¹g⁻¹の2-プロパノール液相脱水素反応速度を得た。

比較例-2-プロパノール液相脱水素活性の最も高い錯体触媒ビス(μ-アセタト)ヘキサ(トリフェニルホスフィン)ジロジウム(II)は82.4℃において0.017mol h⁻¹g⁻¹であり(J. Molec. Catal., 18, 99(1983))。しかも収相空間収率を高くすることが難しいという欠点をもつ。

2. シクロヘキサン液相脱水素反応

ガス中蒸発法により調製された微粒金銀ニッケル(平均径20nm)を水素気中で加熱し表面酸

化物層の還元除去をはかったのち、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)を溶解させたシクロヘキサン-2-メチル-2-プロパノール混合溶液を加え、超音波分散状態で脱揮し還流温度にまで加熱すると、微粒金銀ニッケルの表面に少量の金銀白金を沈着させた触媒を調製することができる。水冷凝縮器を経て得られる気体の容量追跡から脱水素反応速度が求められ、ガスクロマトグラフ分析によりベンゼンの生成を監視しつつ、78.5℃(シクロヘキサン/2-メチル-2-プロパノール容量比197/3混合溶液の沸点)で0.002mol h⁻¹g⁻¹のシクロヘキサン液相脱水素反応速度を得た。

比較例-シクロヘキサン脱水素反応はアルミニウムスポンジに白金を担持した固体触媒により400℃で進行する(ケミカルエンジニアリング, 27, 58(1982))。多孔質バイコールガラスを援用し生成水素を系外に除去すると、230℃にまで下げることができる(化学工業資料, 18, 12(1983))が、液相脱水素反応の80

℃には及ばない。

3. アセトン水素化電極反応

カーボン黒に担持した微粒金銀白金成型物をガス電極とし、アセトン硫酸水溶液(アセトン/20%硫酸容量比25/75)を電解液として、水素および酸素を二つの電極室にそれぞれ流通させると、アセトン液相水素化反応の自由エネルギー変化を駆動力とする燃料電池が構成される。1気圧水素気体の流通下で、150mVにおいて6mA cm⁻²、100mVにおいて10mA cm⁻²の定常的電流密度を得ることができた。

比較例-1気圧の水素を対極とするアセトン還元反応は129.8mVの可逆電位を与える燃料電池を構成するが、検討例としては、白金黒を陰極とし外部電位を印加して進行させる電解触媒水素化反応についてなされたもの(Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2584(1983))に止まる。また熱再生型燃料電池については、リチウム・カルシウムの塩化・フッ化共融塩を電解質とし、リチウム・カリウムを燃料、水素

を酸化剤とする高温作動型燃料電池

(National Tech. Report, 8, 571

(1962))が提案されているけれども、アルカリ金銀水素化物熱分解温度(たとえば800℃)の再生熱源を必要とする。

(発明の効果)

本発明によれば、有機化合物の脱水素反応と該反応で生成した有機不飽和化合物の分離、水素化反応を組合せ、発生する熱を高温度の熱エネルギーあるいは電気エネルギーとして取出すことができる。具体的には80℃程度の低品位熱エネルギーを約200℃にまで昇温させることができた。80℃程度の熱エネルギーは、地熱・太陽熱・工場廃熱・廃棄物燃焼熱などありふれた熱源から簡単に供給することができるけれども、使い道が限られていて必ずしも有効に利用されていない。分離仕様のために必須の冷熱源温度は約30℃であるから、基本的には空気冷却でよく、いわば地球環境温度である。これら2種の熱エネルギーを組合せて得られる約200℃の昇温熱は、水素気発生・加圧ス

チーム供給など種々の形態で、多方面にわたる高次の熱需要に応えることができる。従来、本発明のように80℃程度の熱から200℃の熱をつくり出すヒートポンプは、機械エネルギー利用の有無を問わず実現された例がない。

水素化反応の自由エネルギー変化を電気エネルギーとして回収する場合には、逆過程の脱相水素反応と組合せて、熱再生型の燃料電池が構成される。この電池は積層化によって電圧値・電流値を向上させうるので、新しい多方面の需要に対応することが可能である。特に、上述のような例えば80℃と30℃の低品位熱エネルギーを組合せる再生型燃料電池は、他に類例を見ない技術であって、電極触媒を用いる低品位熱エネルギーの高次利用法として広い新しい適用範囲を持っている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の熱エネルギー高次利用装置を示す概図、

- 1…脱水素反応器 2…水素化反応器
3…分離器 4…燃料電池

5…熱交換器

6…完全凝縮器

特許出願人 東 京 大 学 長

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 四 作



第 1 図

